



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 197 39 475 A 1

(51) Int. Cl. 6:

B 60 C 1/00

C 08 K 3/04

C 08 K 3/26

C 08 K 3/34

- (21) Aktenzeichen: 197 39 475.2
 (22) Anmeldetag: 9. 9. 97
 (43) Offenlegungstag: 12. 3. 98

DE 197 39 475 A 1

(30) Unionspriorität:

8-261457 09.09.96 JP

(71) Anmelder:

Toyo Tire & Rubber Co., Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:

Ozaki, Yuichiroh, Osaka, JP; Hayashi, Hirofumi, Osaka, JP

(54) Reifen mit niedrigem Rollwiderstand

(57) Die vorliegende Erfindung stellt einen Reifen mit niedrigem Rollwiderstand, hoher Verschleißfestigkeit, niedriger Wärmeentwicklung und hoher Zerreißfestigkeit zur Verfügung. Der Reifen mit niedrigem Rollwiderstand und mit einer Lauffläche aus einer Gummimischung umfaßt eine Kautschukkomponente und als Verstärkungsstoffe Ruß und Silica, worin die Kautschukkomponente einen Naturkautschuk in einer Menge von 70 Gew.-% oder mehr umfaßt, die Gummimischung zusätzlich ein oberflächenbehandeltes Calciumcarbonat mit einer Oberfläche durch Stickstoffadsorption von $15 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr und 0 bis 5 Gew.-Teilen eines Weichmachers je 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente enthält, und die Menge des Rußes und des Silicas die folgenden Beziehungen (1) und (2) erfüllen und die Menge des oberflächenbehandelten Calciumcarbonats die Beziehung (3) erfüllt, bezogen auf Gew.-Teile je 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente:
 (1) $35 \leq (\text{Rußgehalt}) + 0,75 \times (\text{Silicagehalt}) \leq 50$,
 (2) $0,2 \leq 0,75 \times (\text{Silicagehalt})/(\text{Rußgehalt}) \leq 1,0$ und
 (3) $0,05 \leq (\text{Calciumcarbonatgehalt})/(\text{Silicagehalt}) \leq 0,40$.

DE 197 39 475 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01.98 702 071/796

13/25

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Reifen mit niedrigem Rollwiderstand, niedriger Wärmeentwicklung und ausgezeichneter Verschleißfestigkeit.

Im allgemeinen sind die Erfordernisse für Kraftfahrzeugreifen hohe Verschleißfestigkeit, niedriger Rollwiderstand, niedrige Wärmeentwicklung, hohe Zerreißfestigkeit, hohe Profilrillenreißfestigkeit, hoher Durchdrehwiderstand etc. Diese Eigenschaften müssen gut ausbalanciert werden. In den vergangenen Jahren wuchs die Forderung nach Einsparung von Ressourcen vom Standpunkt des Umweltschutzes ebenso auf dem Gebiet der Reifen. Unter den vorhergehenden Eigenschaften konzentriert man sich besonders auf einen niedrigen Rollwiderstand, der zur Erhöhung des energetischen Wirkungsgrades führt, und auf hohe Verschleißfestigkeit, hohe Zerreißfestigkeit und niedrige Wärmeentwicklung, welche die Reifenlebensdauer verlängern, wodurch die Kostenwirtschaftlichkeit der Materialien erhöht wird. Insbesondere wird von Reifen, die unter einer hohen zusätzlichen Belastung verwendet werden, z. B. Reifen für LKW, Lieferwagen, Busse, Elektroautos, die mit einer schweren Speicherbatterie an Bord fahren, etc., verlangt, daß sie Verbesserungen in den vorhergehenden Eigenschaften aufweisen, d. h. einen niedrigen Rollwiderstand, hohe Verschleißfestigkeit, hohe Zerreißfestigkeit und niedrige Wärmeentwicklung, während die anderen allgemeinen Eigenschaften gleich bleiben. Während das Kraftfahrzeug fährt, bewegt sich der Teil des Reifens, der mit dem Boden in Kontakt kommt, umlaufend und kontinuierlich, während der Reifen rotiert. Während dieses Prozesses erfährt die Lauffläche des Reifens, die mit dem Boden in Kontakt kommt, Druckdurchbiegung, Krümmungsdurchbiegung und Scherdurchbiegung unter Belastung, während die Lauffläche, die vom Boden loskommt, wieder ihre ursprüngliche Form annimmt. Deshalb erfahren die unterschiedlichen Anteile des Reifens eine wiederholte Durchbiegungs- und Wiederherstellungsarbeit. Da die Gummimischung, die die Lauffläche ausmacht, eine Viskoelastizität aufweist, in der die Durchbiegung hinter der Spannung zurückbleibt, erfährt sie einen Hystereseverlust während der wiederholten Durchbiegungs- und Wiederherstellungsarbeit, wodurch ein Teil der aufgewandten Fahrernergie in Wärmeenergie umgewandelt wird. Dieser Hystereseverlust macht den größten Teil des Energieverlusts aus, der das Abrollen des Reifens begleitet und Rollwiderstand genannt wird. Deshalb bedeutet die Reduzierung des Rollwiderstandes nichts anderes als die Reduzierung des Hystereseverlusts der Gummimischung, die die Lauffläche ausmacht. Um den Rollwiderstand zu reduzieren, wurde die Bildung der Lauffläche durch Verwendung einer Gummimischung getestet, die ein Kautschuk-Polymer, welches einen reduzierten Hystereseverlust liefert, und Ruß mit einer großen Partikelgröße als Verstärkungsstoff oder einer reduzierten Menge Ruß umfaßt. Die Partikelgröße des Rußes hängt jedoch mit seiner Verstärkungswirkung zusammen. Deshalb sind die Verschleißfestigkeit und Zerreißfestigkeit umso niedriger, je größer die Partikelgröße des Rußes ist. Wenn der Rußgehalt reduziert wird, verursacht dies weiterhin eine Erniedrigung der Verstärkungswirkung, was die Verschleißfestigkeit und Zerreißfestigkeit verschlechtert. Daher ist die Reduzierung des Rollwiderstandes ohne Verschlechterung anderer Eigenschaften durch dieses Verfahren eingeschränkt. Entsprechend ist es übliche Praxis, eine Lauffläche in einem Zweischichtenaufbau (Abdeckung/Unterlage) zu bilden. Genauer gesagt wird die Abeckung, die mit dem Boden in Kontakt kommt, aus einer Gummimischung mit ausgezeichneter Verschleißfestigkeit hergestellt, während die Unterlage, die sich in Betrieb nicht abnutzt, aus einer Gummimischung mit niedrigem Rollwiderstand, ungeachtet der Verschleißfestigkeit, hergestellt wird. Selbst in diesem Verfahren hängt der Rollwiderstand mit der Summe des Hystereseverlustes von Abdeckung und Unterlage zusammen. Wenn die Lauffläche einen Abdeckung/Unterlage-Aufbau umfaßt, worin die Unterlage aus einer Gummimischung mit niedrigerem Hystereseverlust hergestellt ist, so daß sie einen noch niedrigeren Rollwiderstand aufweist, dann zerreißt der Reifen während der Schlußperiode seines Betriebs und weist deshalb eine reduzierte Lebensdauer auf. Deshalb kann selbst ein solcher Abdeckung/Unterlage-Aufbau den Rollwiderstand nicht auf das gewünschte Niveau reduzieren, während die gewünschte Verschleißfestigkeit und Zerreißfestigkeit erhalten bleibt. Vom Standpunkt der vorhergehenden Probleme her schlägt JP-A-3-7602 (der hier verwendete Begriff "JP-A" bedeutet "ungeprüft v. öffentliche japanische Patentanmeldung") ein Verfahren vor, welches die Bildung einer Unterlage durch eine Gummimischung umfaßt, welche als darin eingebrachte Verstärkungsstoffe Ruß und Silica umfaßt, um den Rollwiderstand des Reifens drastisch zu reduzieren, während die Haltbarkeit des Gerüsts (Wärmeentwicklung) und die Zerreißfestigkeit beibehalten wird. Da Silica nachteilig die Viskosität der Gummimischung erhöht und deshalb deren Verarbeitbarkeit im Vergleich mit Ruß verschlechtert, ist es notwendig, daß die Gummimischung mit darin eingearbeitetem Silica eine große Menge eines darin eingearbeiteten Weichmachers umfaßt, um zur praktischen Verwendung eine bessere Verarbeitbarkeit zu erzielen. Wenn jedoch ein Weichmacher in großer Menge in die Gummimischung eingearbeitet wird, weist die resultierende Gummimischung eine reduzierte Verschleißfestigkeit auf. Deshalb wird Silica hauptsächlich in die Unterlage der Abdeckung/Unterlage-Konstruktion eingearbeitet, obwohl die Verwendung von Silica eine Gummimischung mit niedrigem Rollwiderstand liefert.

Falls die Verarbeitbarkeit einer mit Silica verstärkten Gummimischung verbessert werden kann, während deren ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, z. B. niedrige Hysterese, hohe Verschleißfestigkeit und hohe Zerreißfestigkeit, beibehalten werden, kann eine Lauffläche, die einen noch niedrigeren Rollwiderstand aufweist, durch einen Typ Gummimischung gebildet werden, ohne daß sie zu einem komplizierten Zweischichtenaufbau geformt wird.

Mit dem Ziel, einen Reifen mit einer Einschichtlauffläche zur Verfügung zu stellen, der einen niedrigen Rollwiderstand, hohe Verschleißfestigkeit, niedrige Wärmeentwicklung und hohe Zerreißfestigkeit aufweist, haben die Autoren der vorliegenden Erfindung ausführliche Untersuchungen für ein Verfahren zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit einer Gummimischung mit darin eingearbeitetem Silica ohne Verschlechterung deren mechanischer Eigenschaften durchgeführt. Auf diese Weise wurde die vorliegende Erfindung ausgearbeitet.

Die vorliegende Erfindung liefert einen Reifen mit niedrigem Rollwiderstand und mit einer Lauffläche, die aus

einer Gummimischung hergestellt ist, die eine Kautschukkomponente, die tatsächlich einen Naturkautschuk enthält, und darin als Verstärkungsstoffe zugemischten Ruß und Silica umfaßt. Die Kautschukkomponente enthält einen Naturkautschuk in einer Menge von 70 Gew.-% oder mehr, bezogen auf den Gesamtgehalt der Kautschukkomponente, und die Gummimischung enthält den Ruß und Silica jeweils in einer Menge (in Gew.-Teilen), die die folgenden Beziehungen (1) und (2) erfüllen, 0 bis 5 Gew.-Teile eines Weichmachers und ein oberflächenbehandeltes Calciumcarbonat mit einer Oberfläche durch Stickstoffsorption von 15 m²/g oder mehr in einer Menge (in Gew.-Teilen), die die Beziehung (3) erfüllt, jeweils je 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente:

- (1) $35 \leq (\text{Rußgehalt}) + 0,75 \times (\text{Silicagehalt}) \leq 50$,
(2) $0,2 \leq 0,75 \times (\text{Silicagehalt}) / (\text{Rußgehalt}) \leq 1,0$ und
(3) $0,05 \leq (\text{Calciumcarbonatgehalt}) / (\text{Silicagehalt}) \leq 0,40$.

Es ist bevorzugt, daß der Ruß und das Silica, die in die Gummimischung eingearbeitet werden sollen, die die Lauffläche ausmacht, eine Oberfläche durch Stickstoffsorption (im folgenden als "N₂OF") von 60 bis 150 m²/g bzw. von 150 bis 250 m²/g haben. Ein Ruß mit einem N₂OF von weniger als 60 m²/g übt eine kleine Verstärkungswirkung aus. Andererseits liefert ein Ruß mit einem N₂OF von mehr als 150 m²/g eine Gummimischung mit einem erhöhten Hystereseverlust. Ein Silica mit einem N₂OF von weniger als 150 m²/g übt eine kleine Verstärkungswirkung aus. Andererseits liefert ein Silica mit einem N₂OF von mehr als 250 m²/g eine Gummimischung mit einer erhöhten Viskosität und einer verschlechterten Verarbeitbarkeit.

Die Lauffläche des erfundungsgemäßen Reifens wird aus einer Gummimischung hergestellt, die eine Kautschukkomponente, die einen Naturkautschuk mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit, wie der Reißfestigkeit, in einer Menge von nicht weniger als 70 Gew.-% enthält, und als Verstärkungsstoffe in die Kautschukkomponente eingearbeitetes Silica und Ruß umfaßt. Beispiele für anderen Kautschuk als den Naturkautschuk, den die Kautschukkomponente enthalten kann, schließen Butadien-Kautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk ein. Der Gehalt (in Gew.-Teilen) an Ruß und Silica, die in die Gummimischung eingearbeitet sind, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Kautschukkomponente, ist derart, daß die folgenden Beziehungen (1) und (2) erfüllt sind. Vorzugsweise wird ein Silan-Kuppler nach einem gewöhnlichen Verfahren in die Gummimischung eingearbeitet, im allgemeinen in einer Menge vom 0,05- bis 0,15fachen (gewichtsbezogen) des Silicas.

- (1) $35 \leq (\text{Rußgehalt}) + 0,75 \times (\text{Silicagehalt}) \leq 50$,
(2) $0,2 \leq 0,75 \times (\text{Silicagehalt}) / (\text{Rußgehalt}) \leq 1,0$.

Falls die nach Beziehung (1) berechnete Menge unterhalb 35 ist, kann die resultierende Gummimischung nicht ausreichend verstärkt werden und weist deshalb eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, wie der Verschleißfestigkeit und der Zerreißfestigkeit, auf. Falls sie andererseits 50 übersteigt, weist die resultierende Gummimischung einen erhöhten Rollwiderstand und erhöhte Wärmeentwicklung auf. Falls die nach Beziehung (2) berechnete Menge weniger als 0,2 oder mehr als 1,0 ist, sind die Gehalte von Ruß und Silica schlecht ausbalanciert, was es unmöglich macht, den Rollwiderstand der Gummimischung zu reduzieren, während die Verschleißfestigkeit und Zerreißfestigkeit erhöht und die Wärmeentwicklung verringert oder diese Eigenschaften beibehalten werden.

Das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Silica mit einem N₂OF von nicht weniger als 150 m²/g, weist eine hohe Sorption auf. Deshalb adsorbieren die Silicapartikel einander zur Bildung von Aggregaten, die nur widerstrebend zerstört werden. Falls Silica in einen Kautschuk eingearbeitet wird, werden die meisten der Aggregate im Kautschuk in Form von Aggregaten dispergiert, ohne zerstört und in Form von Primärpartikeln dispergiert zu werden. Es ist bekannt, daß in bezug auf eine Gummimischung, zu der Aggregate eines Verstärkungsstoffes mit einem hohen N₂OF hinzugegeben werden, ein reduzierter Hystereseverlust und Verbesserungen in den mechanischen Eigenschaften, wie der Verschleißfestigkeit und der Zerreißfestigkeit, gezeigt werden, wenn der Anteil der Aggregate, die zur Bildung von Primärpartikeln zerstört werden und in Form der Primärpartikel dispergiert werden, erhöht wird, selbst wenn die Gummimischung die gleiche Zusammensetzung hat. Es wird gesagt, daß die Dispersion eines Verstärkungsstoffes verbessert wird, wenn die Verstärkungsstoffaggregate zur Bildung von Partikel niedriger Ordnung zerstört werden und die Partikel niedriger Ordnung im Kautschuk dispergiert werden. Wenn ein Silica mit einem hohen N₂OF zur Kautschukkomponente hinzugegeben wird, kann Calciumcarbonat, das mit einer Fettsäure, einer Harzsäure, Lignin, einem Tensid oder dgl. oberflächenbehandelt wurde, vor oder gleichzeitig mit der Zugabe des Silicas zur Kautschukkomponente hinzugegeben werden. Calciumcarbonat wird zuerst im Matrixkautschuk dispergiert, um den Elastizitätsmodul des gemischten Kautschuks zu erhöhen, wobei die Silica-Aggregate zerstört werden, so daß sie Primärpartikel bilden und in Form der Primärpartikel im Kautschuk dispergiert werden. Dieses erhöht die vom Mixer auf die Silica-Partikel übertragene Wirksamkeit der Scherkraft. Als Ergebnis sind die Silica-Partikel gut im Kautschuk dispergiert. Die resultierende Gummimischung weist einen reduzierten Hystereseverlust und bessere mechanische Eigenschaften auf. Im allgemeinen ist eine mit Silica und Silan-Kuppler verstärkte Gummimischung ausgezeichnet in Eigenschaften wie Rollwiderstand und Verschleißfestigkeit, verglichen mit einer mit Ruß verstärkten Gummimischung, aber besitzt einen Nachteil darin, daß sie eine erhöhte Viskosität aufweist und etwas trocken ist, was zu einer reduzierten Extrusionsfähigkeit führt. Wenn jedoch die Gummimischung das vorhergehende oberflächenbehandelte Calciumcarbonat in einer Menge vom 0,05- bis 0,40fachen des Silicagewichts enthält, weist die Gummimischung eine verbesserte Extrusionsfähigkeit auf. Aus einer solchen Gummimischung extrudierte oder anderweitig verarbeitete Halbfertigprodukte können mit einer verbesserten Maßhaltigkeit erhalten werden. Falls der Calciumcarbonat-Gehalt weniger als das 0,05fache des Silica-Gehalts beträgt, kann der Zusatzeffekt

nicht ausgeübt werden. Wenn andererseits der Calciumcarbonat-Gehalt das 0,4%ige des Silica-Gehalts übersteigt, weist die resultierende Gummimischung eine verschlechterte Verschleißfestigkeit auf. Falls ein grobes Calciumcarbonat mit einem N₂OF von weniger als 15 m²/g verwendet wird, weist die resultierende Gummimischung eine verbesserte Verarbeitbarkeit auf, aber wirkt als eine Verunreinigung, die die mechanischen Eigenschaften, wie die Zerreißfestigkeit und die Verschleißfestigkeit, verschlechtert. Falls Calciumcarbonat, das nicht einer Oberflächenbehandlung mit einer Fettsäure, einer Harzsäure, Lignin, einem Tensid oder dgl. unterzogen wurde, verwendet wird, zeigt die resultierende Gummimischung keine Verbesserung in der Verarbeitbarkeit.

Da das oberflächenbehandelte Calciumcarbonat eine geordnete Oberfläche hat, besitzt es eine verbesserte Affinität zu Kautschuk und eine verbesserte Dispergierfähigkeit der Partikel und kann einen Kautschuk mit erhöhter Dehnung und Zugfestigkeit und besserer Walkfestigkeit und Zerreißfestigkeit liefern.

Beispiele des einzuarbeitenden Silan-Kupplers schließen 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]tetrasulfid (z. B. "Si-69", hergestellt von Degussa Co.) ein.

Die Verwendung eines Weichmachers, wie Weichmacheröl (z. B. Aromatenöl), Plastifikator und Harz, der im allgemeinen verwendet wird, um die Verarbeitbarkeit der Gummimischung zu verbessern, ist in der vorliegenden Erfindung nicht bevorzugt. Falls doch, wird ein solcher Weichmacher in die Gummimischung in einer Menge von nicht mehr als 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Kautschukkomponente, in die Gummimischung eingearbeitet. Falls der Gehalt eines solchen Weichmachers 5 Gew.-% übersteigt, weist die resultierende Gummimischung eine reduzierte Verschleißfestigkeit und Zerreißfestigkeit auf.

Neben dem obigen Ruß, Silica, Calciumcarbonat und Silan-Kuppler kann die Gummimischung, die die Lauffläche des erfundungsgemäßen Reifens ausmacht, gegebenenfalls unterschiedliche Zusatzstoffe enthalten, die herkömmlich in Gummimischungen für Laufflächen eingearbeitet werden. Sie können in einer gewöhnlichen Menge eingearbeitet werden. Beispiele für die Zusatzstoffe schließen Schwefel, Vulkanisationsbeschleuniger, Zinkoxid, Stearinsäure, Wachs und Oxidationsinhibitor ein.

Die Lauffläche kann aus einem Abdeckung/Unterlage-Aufbau zusammengesetzt sein, worin die Abdeckung, die der wesentliche Teil ist, der während der Reifenverwendung abgenutzt wird, aus der vorhergehenden Gummimischung hergestellt ist.

Der Reifen mit einer Lauffläche gemäß der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung der oben beschriebenen Gummimischung nach einem beliebigen bekannten Verfahren hergestellt werden. Z.B. wird die Gummimischung extrudiert und zu einem Laufflächenstreifen mittels eines Extruders geformt. Aus der erhaltenen Lauffläche und anderen Teilen für einen Reifen wird ein Rohreifen hergestellt, und der Rohreifen wird in einem Vulkanisierapparat bei 150°C für 50 min vulkanisiert, um einen Reifen mit einer Lauffläche gemäß der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

Die vorliegende Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher beschrieben, aber die Erfindung sollte nicht als darauf beschränkt aufgefaßt werden.

35

Beispiele

Wie in der nachfolgenden Tabelle aufgezeigt, wurde jede Kautschukkomponente mit Ruß, Silica und Calciumcarbonat, die jeweils ein besonderes N₂OF haben, einem Silan-Kuppler ("Si-69", hergestellt von Degussa Co.) und einem Öl in einem speziellen Verhältnis (in Gew.-Teilen, im folgenden als "Teile" bezeichnet) vermischt. Zur Mischung wurden dann 1 Teil eines Oxidationsinhibitors (N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylen diamin), 1 Teil eines Wachses und 2 Teile Stearinsäure mittels eines Banbury-Mixers hinzugemischt. Die Mischung ließ man dann abkühlen. Die Mischung wurde dann mit 1 Teil eines Vulkanisationsbeschleunigers CBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid) und 1,7 Teilen Schwefel vermischt, um einen gemischten Kautschuk zu erhalten. Eine Probe wurde vom gemischten Kautschuk entnommen und dann der Messung der Mooney-Viskosität, dem Wärmeentwicklungstest und der Verschleißprüfung in der später erwähnten Weise unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt. Die übrigen, etwa 200 kg des so erhaltenen gemischten Kautschuks wurden durch einen 10-Inch-Extruder extrudiert, durch welchen 80°C heißes Wasser zirkuliert worden war, um einen Laufflächenstreifen zu bilden. Die Eigenschaften des so extrudierten Laufflächenstreifens wurden untersucht, um die Verarbeitbarkeit der Gummimischung gemäß dem nachfolgenden Kriterium auszuwerten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Weiterhin wurden die Gummimischungen der erfundungsgemäßen Beispiele und der Vergleichsbeispiele 1, 2, 3, 8, 11 und 12 gleichartig zu Laufflächenstreifen verarbeitet, die dann verwendet wurden, im Reifen mit einer Größe von 11/R22,5 auf experimenteller Basis herzustellen. Diese Reifen wurden dann auf den Rollwiderstand, die Wärmeentwicklung, die Verschleißfestigkeit und die Zerreißfestigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Mooney-Viskosität

Die Mooney-Viskosität der Gummimischung wurde gemäß JIS K6300 gemessen. Die Ergebnisse wurden in einem durch die folgende Gleichung berechneten Index angegeben:

$$(\text{Mooney-Viskosität der Gummimischung}) \times 100 / (\text{Mooney-Viskosität des Vergleichsbeispiels 1}).$$

65

Wärmeentwicklungstest

Die Temperaturerhöhung wurde gemäß JIS K6265 gemessen. Die Ergebnisse wurden in einem durch die folgende Gleichung berechneten Index angegeben. Je kleiner dieser Wert ist, umso besser ist die Wärmeentwicklung.

(Temperaturerhöhung der Gummimischung) × 100/(Temperaturerhöhung der Vergleichsbeispiele 1).

Verschleißprüfung

Jede Gummimischung wurde bei 140°C für 50 min vulkanisiert, um einen Testkörper zu erhalten, und der Testkörper wurde der Lambourn-Verschleißprüfung gemäß JIS K6264 unterzogen. Die Ergebnisse wurden in einem durch die folgende Gleichung berechneten Index angegeben. Je größer dieser Wert ist, desto besser ist die Verschleißfestigkeit.

(Verschleißverlust des Vergleichsbeispiels 1) × 100/(Verschleißverlust der Gummimischung).

Auswertung der Verarbeitbarkeit

Der so mit einer Länge von ungefähr 40 m extrudierte Laufflächenstreifen wurde auf sein äußeres Erscheinungsbild untersucht und auf seine Breite an 10 Punkten gemessen. Die Verarbeitbarkeit wurde dann gemäß den folgenden Kriterien ausgewertet:

A (gut): Diejenigen Streifen, die kein Brechen an der Kante, eine gute Maßhaltigkeit und eine Streifenbreitensstreuung von weniger als 5% zeigen;

B (annehmbar): Diejenigen Streifen, die etwas, aber ein annehmbares Niveau von Brechen an der Kante und eine Streifenbreitensstreuung von weniger als 5% zeigen;

C (schlecht): Diejenigen Streifen, die ein inakzeptables Niveau des Brechens an der Kante oder eine Streifenbreitensstreuung von nicht weniger als 5% zeigen.

Rollwiderstand

Der Rollwiderstand des Reifens wurde gemäß der Spezifikation der American Society of Automotive Engineers (SAE) J1270 gemessen. Die Ergebnisse wurden in einem durch die folgende Gleichung berechneten Index angegeben. Je kleiner dieser Wert ist, desto besser ist der Rollwiderstand.

(Rollwiderstand des Reifens) × 100/(Rollwiderstand des Vergleichsbeispiels 1).

Wärmeentwicklung

Der Reifen wurde auf einer Trommel unter Hochgeschwindigkeits-Ausdauertestbedingungen laufen gelassen, die in FMVSS (Federal Motor Vehicle Safety Standard) 119 spezifiziert sind. Ein Thermistor wurde unverzüglich in die Spalte zwischen dem Reifen und dem Gürtel an der Kante des Gürtels, an der die Lauffächendicke maximal ist, eingefügt, um die Temperaturmessung durchzuführen. Die Ergebnisse wurden in einem durch die folgende Gleichung berechneten Index angegeben. Je kleiner dieser Wert ist, desto niedriger ist die Wärmeentwicklung.

(Reifentemperatur) × 100/(Temperatur des Vergleichsbeispiels 1).

Verschleißfestigkeit

Ein LKW, auf den zwei Arten von Reifen als Hinterräder aufgezogen worden waren, wurde über 100 000 km gefahren. Dann wurde die Profiltiefe in den Reifen gemessen. Der Unterschied der Profiltiefe vor und nach dem Fahrtest wurde dann berechnet, um den Verschleißverlust zu bestimmen. Die Ergebnisse wurden in einem durch die folgende Gleichung berechneten Index angegeben. Je größer dieser Wert ist, desto besser ist die Verschleißfestigkeit.

(Verschleißverlust des Vergleichsbeispiels 1) × 100/(Verschleißverlust des Reifens).

Zerreißfestigkeit

Ein LKW, auf den die Reifen als Hinterräder aufgezogen worden waren, wurde gefahren, bis die Profiltiefe auf etwa 1,6 mm reduziert war. Die Lauffläche wurde dann vom Gürtel abgezogen. Die Länge der über die Innenseite der Lauffläche verstreuten Risse wurde gemessen und summiert. Die Ergebnisse wurden in einem durch die folgende Gleichung berechneten Index angegeben. Je größer dieser Wert ist, desto besser ist die Zerreißfestigkeit.

(Rißlänge im Vergleichsbeispiel 1) × 100/(Rißlänge im Reifen).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle

	Beispiele					Vergleichsbeispiele			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Naturkautschuk	100	100	70	100	100	100	100	100	70
Butadien-Kautschuk			30						30
Ruß A (N ₂ OF:142)	25	20	35				20	35	
Ruß B (N ₂ OF:117)									
Ruß C (N ₂ OF:74)					20	25			
Ruß D (N ₂ OF:59)						30			20
Silica A (N ₂ OF:240)	30	20		25	20	20	20	25	
Silica B (N ₂ OF:170)			10						15
Silica C (N ₂ OF:120)									
Behandeltes Calciumcarbonat A (N ₂ OF:16)	4	2	4	2	1	2		2	4
Behandeltes Calciumcarbonat B (N ₂ OF:5)									
Un behandeltes Calciumcarbonat C (N ₂ OF:31)									
Silan-Kuppler	3	3	2	2	2	2	3	2	4
Öl				4					
Rußgehalt + 0,75 x Silica-Gehalt	47,5	35,0	42,5	38,8	40,0	45,0	35,0	53,8	31,3
0,75 x Silica-Gehalt/Rußgehalt	0,90	0,75	0,21	0,94	0,60	0,50	0,75	0,54	0,56
Calciumcarbonat-Gehalt/Silica-Gehalt	0,13	0,10	0,40	0,08	0,05	0,10	0,00	0,08	0,27

Tabelle (Fortsetzung)

	Vergleichsbeispiele											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Naturkautschuk	100	100	100	100	100	100	100	100	100	70	100	
Butadien-Kautschuk										30		
Ruß A (N ₂ OF:142)			25	25	20	25				35		
Ruß B (N ₂ OF:117)										40		
Ruß C (N ₂ OF:74)	15	40										
Ruß D (N ₂ OF:59)							20					
Silica A (N ₂ OF:240)	30	10	20	25	25	30						
Silica B (N ₂ OF:170)								10				
Silica C (N ₂ OF:120)								25				
Behandelter Calciumcarbonat A (N ₂ OF:16)	2	1	10	1				4	4			
Behandelter Calciumcarbonat B (N ₂ OF5)					4							
Unbehandelter Calciumcarbonat C (N ₂ OF:31)						4						
Silan-Kuppler	2	2	2	3	2	3	2	2				
δ1									6			
Rußgehalt + 0,75 x Silica-Gehalt	37,5	47,5	40,0	43,8	38,8	47,5	38,8	42,5	40,0			
0,75 x Silica-Gehalt/Rußgehalt	1,50	0,19	0,60	0,75	0,94	0,90	0,94	0,21	0,00			
Calciumcarbonat-Gehalt/Silica-Gehalt	0,07	0,10	0,50	0,04	0,16	0,13	0,16	0,40	-			

Tabelle (Fortsetzung)

	Beispiele						Vergleichsbeispiele		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Gummieigenschaften:									
Mooney-Viskosität (Index)									
Verarbeitbarkeit	B	B	A	A	A	B	C	C	A
Wärmeentwicklung (Index)	75	90	78	70	71	90	100	103	96
Verschleiß (Index)	111	110	116	105	107	111	100	115	98
Reifeneigenschaften:									
Rollwiderstand	77	90	79	85	86	91	100	114	92
Wärmeentwicklung	76	91	82	75	72	91	100	101	98
Verschleißfestigkeit	110	108	115	104	105	108	100	113	98
Zerreißfestigkeit	106	108	106	112	108	105	100	93	102

Tabelle (Fortsetzung)

	Vergleichsbeispiele											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
Gummieigenschaften:												
Mooney-Viskosität (Index)	100	83	78	104	82	109	85	78	87			
Verarbeitbarkeit	C	A	A	C	A	C	A	A	B			
Wärmeentwicklung (Index)	96	100	76	94	82	83	86	78	98			
Verschleiß (Index)	93	106	90	84	90	89	88	93	104			
Reifeneigenschaften:												
Rollwiderstand		nicht untersucht		89	nicht untersucht		80	110				
Wärmeentwicklung					85					83	98	
Verschleißfestigkeit						93				96	102	
Zerreißfestigkeit						90				95	103	

Die Reifen der erfundungsgemäßen Beispiele sind mit Silica und Ruß verstärkt. Diese Reifen sind alle ausgezeichnet in Rollwiderstand, Wärmeentwicklung, Verschleißfestigkeit und Zerreißfestigkeit, verglichen mit Vergleichsbeispiel 1, worin die Lauffläche aus einer von oberflächenbehandeltem Calciumcarbonat freien Gummimischung hergestellt ist, oder Vergleichsbeispiel 12, worin die Lauffläche aus einer silicafreien Gummimischung hergestellt ist.

Vergleichsbeispiel 2 zeigt, daß wenn der Wert $(\text{Rußgehalt}) + 0,75 \times (\text{Silicagehalt})$ größer als 50 ist, die resultierende Gummimischung einen erhöhten Rollwiderstand und eine verschlechterte Verarbeitbarkeit aufweist. Vergleichsbeispiel 3 zeigt, daß wenn der Wert $(\text{Rußgehalt}) + 0,75 \times (\text{Silicagehalt})$ kleiner als 35 ist, die resultierende Gummimischung eine verbesserte Verarbeitbarkeit aufweist, aber einen reduzierten Effekt der Verbesserung der Verschleißfestigkeit zeigt. Vergleichsbeispiel 4 zeigt, daß wenn der Anteil von Silica $0,75 \times (\text{Silicagehalt})/(\text{Rußgehalt})$ auf mehr als 1,0 erhöht wird, die resultierende Gummimischung eine reduzierte Wärmeentwicklung aufweist, aber eine verschlechterte Verschleißfestigkeit und Verarbeitbarkeit zeigt. Vergleichsbeispiel 5 zeigt, daß wenn der Anteil von Silica auf weniger als 0,2 verringert wird, die resultierende Gummimischung eine verbesserte Verschleißfestigkeit und Verarbeitbarkeit aufweist, aber keine Wirkung der Verbesserung der Wärmeentwicklung zeigt. Der Vergleich des Vergleichsbeispiels 6 mit den erfundungsgemäßen Beispielen zeigt, daß wenn der Wert $(\text{Calciumcarbonatgehalt})/(\text{Silicagehalt})$ mehr als 0,40 beträgt, die resultierende Gummimischung eine reduzierte Verschleißfestigkeit aufweist. Vergleichsbeispiel 7 zeigt, daß wenn der Wert $(\text{Calciumcarbonatgehalt})/(\text{Silicagehalt})$ kleiner als 0,05 ist, die Wirkung des Calciumcarbonats nicht ausgeübt werden kann, was es unmöglich macht, die Verarbeitbarkeit und Verschleißfestigkeit zu verbessern. Vergleichsbeispiel 8 zeigt, daß wenn Calciumcarbonat mit einem $N_{2}OF$ von weniger als $15 \text{ m}^2/\text{g}$ verwendet wird, die resultierende Gummimischung eine reduzierte Wärmeentwicklung aufweist, aber keine Verbesserung in der Verschleißfestigkeit zeigt. Vergleichsbeispiel 9 zeigt, daß selbst wenn unbeschichtetes Calciumcarbonat verwendet wird, die resultierende Gummimischung keine Verbesserung in der Verarbeitbarkeit und Verschleißfestigkeit zeigt. Vergleichsbeispiel 10 zeigt, daß wenn das $N_{2}OF$ von als Verstärkungsstoff verwendetem Silica kleiner als $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ist, die resultierende Gummimischung eine reduzierte Verschleißfestigkeit aufweist. Der Vergleich des Vergleichsbeispiels 11 mit Beispiel 3, das außer dem Weichmachergehalt das gleiche wie Vergleichsbeispiel 11 ist, zeigt, daß wenn der Weichmachergehalt mehr als 5 Teile beträgt, die resultierende Gummimischung eine reduzierte Verschleißfestigkeit aufweist. Der Vergleich des Vergleichsbeispiels 12, worin nur Ruß in einer Menge von 40 Teilen als Verstärkungsstoff eingearbeitet ist, mit Beispiel 12, in dem 20 Teile von 40 Teilen Ruß durch 20 Teile Silica ersetzt sind und oberflächenbehandeltes Calciumcarbonat hinzugefügt ist, zeigt, daß wenn Ruß und Silica als Verstärkungsstoffe verwendet werden und oberflächenbehandeltes Calciumcarbonat hinzugefügt wird, die resultierende Gummimischung einen reduzierten Rollwiderstand und reduzierte Wärmeentwicklung und eine erhöhte Verschleißfestigkeit und Zerreißfestigkeit aufweist.

Wie oben erwähnt, macht es die Bildung einer Lauffläche aus einer Gummimischung mit Silica und Ruß als Verstärkungsstoffen und darin eingearbeitetem oberflächenbehandeltem Calciumcarbonat möglich, den resultierenden Reifen mit reduziertem Rollwiderstand, erhöhter Verschleißfestigkeit und reduzierter Wärmeentwicklung und erhöhter Zerreißfestigkeit ohne Verwendung eines Abdeckung/Unterlage-Aufbaus zur Verfügung zu stellen.

Obwohl die Erfahrung im Detail und unter Bezug auf spezielle Ausführungsformen davon beschrieben wurde, wird es dem Fachmann ersichtlich sein, daß unterschiedliche Änderungen und Modifikationen darin vorgenommen werden können, ohne vom Geist und Umfang davon abzuweichen.

Patentansprüche

45. 1. Reifen mit niedrigem Rollwiderstand mit einer Lauffläche aus einer Gummimischung, die eine Kautschukkomponente und als Verstärkungsstoffe Ruß und Silica umfaßt, worin die Kautschukkomponente einen Naturkautschuk in einer Menge von 70 Gew.-% oder mehr umfaßt, die Gummimischung zusätzlich ein oberflächenbehandeltes Calciumcarbonat mit einer Oberfläche durch Stickstoffadsorption von $15 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr und 0 bis 5 Gew.-Teile eines Weichmachers je 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente enthält, und die Menge des Rußes und des Silicas die folgenden Beziehungen (1) und (2) erfüllen und die Menge des oberflächenbehandelten Calciumcarbonats die Beziehung (3) erfüllt, bezogen auf Gew.-Teile je 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente:
 - (1) $35 \leq (\text{Rußgehalt}) + 0,75 \times (\text{Silicagehalt}) \leq 50$,
 - (2) $0,2 \leq 0,75 \times (\text{Silicagehalt})/(\text{Rußgehalt}) \leq 1,0$, und
 - (3) $0,05 \leq (\text{Calciumcarbonatgehalt})/(\text{Silicagehalt}) \leq 0,40$.
50. 2. Reifen mit niedrigem Rollwiderstand gemäß Anspruch 1, worin der in die Gummimischung, die die Lauffläche ausmacht, eingearbeitete Ruß eine Oberfläche durch Stickstoffadsorption von 60 bis $150 \text{ m}^2/\text{g}$ hat.
55. 3. Reifen mit niedrigem Rollwiderstand gemäß Anspruch 1, worin das in die Gummimischung, die die Lauffläche ausmacht, eingearbeitete Silica eine Oberfläche durch Stickstoffadsorption von 150 bis $250 \text{ m}^2/\text{g}$ hat.
60. 4. Reifen mit niedrigem Rollwiderstand gemäß Anspruch 1, worin der Ruß und das Silica, die in die Gummimischung, welche die Lauffläche ausmacht, eingearbeitet sind, eine Oberfläche durch Stickstoffadsorption von 60 bis $150 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. von 150 bis $250 \text{ m}^2/\text{g}$ haben.
65. 5. Reifen mit niedrigem Rollwiderstand mit einer Lauffläche, die aus einer Gummimischung hergestellt ist, die eine Kautschukkomponente und als Verstärkungsstoffe Ruß und Silica umfaßt, wobei die Lauffläche durch Formen und Vulkanisieren einer Gummimischung hergestellt wird, die:
 - (i) eine Kautschukkomponente, die einen Naturkautschuk in einer Menge von 70 Gew.-% oder mehr

enthält,
(ii) Ruß,
(iii) Silica,

(iv) ein oberflächenbehandeltes Calciumcarbonat mit einer Oberfläche durch Stickstoffadsorption von 15 m²/g oder mehr,

5

(v) 0 bis 5 Gew.-Teile eines Weichmachers, je 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente,

(vi) einen Silan-Kuppler in einer Menge vom 0,05- bis 0,15fachen (gewichtsbezogen) der Silica-Menge und

(vii) einen Härter umfaßt,

worin die Mengen des Rußes und des Silicas die folgenden Beziehungen (1) und (2) erfüllen und die Menge des oberflächenbehandelten Calciumcarbonats die Beziehung (3) erfüllt, bezogen auf Gew.-Teile je 100 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente:

(1) $35 \leq (\text{Rußgehalt}) + 0,75 \times (\text{Silicagehalt}) \leq 50$,

(2) $0,2 \leq 0,75 \times (\text{Silicagehalt}) / (\text{Rußgehalt}) \leq 1,0$ und

(3) $0,05 \leq (\text{Calciumcarbonatgehalt}) / (\text{Silicagehalt}) \leq 0,40$.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -